

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月 2日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-156533  
[ST. 10/C]: [JP 2003-156533]

REC'D 22 JUL 2004

WIPO PCT

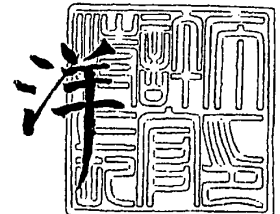
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3058983

【書類名】 特許願

【整理番号】 P242000

【提出日】 平成15年 6月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08C 1/02  
C08C 19/00  
C08C 19/26  
C08F 2/22

【発明の名称】 変性天然ゴムラテックス、変性天然ゴムおよびそれらの製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 プリヂストン 技術センター内

【氏名】 近藤 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 プリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性天然ゴムラテックス、変性天然ゴムおよびそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加してグラフト重合してなる変性天然ゴムラテックス。

【請求項 2】 天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加してグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴム。

【請求項 3】 前記スズ含有単量体がアリルトリー n-ブチルスズ、アリルトリメチルスズ、アリルトリフェニルスズ、アリルトリー n-オクチルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-ブチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリメチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリフェニルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-オクチルスズ、ビニルトリー n-ブチルスズ、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリフェニルスズおよびビニルトリー n-オクチルスズからなる群から選択した少なくとも一つである請求項 2 記載の変性天然ゴム。

【請求項 4】 前記スズ含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し 0.01-10.0 質量%である請求項 2 記載の変性天然ゴム。

【請求項 5】 天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、乳化重合により該単量体のグラフト化を行うことを特徴とする変性天然ゴムラテックスの製造方法。

【請求項 6】 天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、乳化重合により該単量体のグラフト化を行い、重合生成物を凝固、乾燥することを特徴とする変性天然ゴムの製造方法。

【請求項 7】 前記スズ含有単量体がアリルトリー n-ブチルスズ、アリルトリメチルスズ、アリルトリフェニルスズ、アリルトリー n-オクチルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-ブチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリメチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリフェニルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-オクチルスズ、ビニルトリー n-ブチルスズ、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリフェニルスズおよびビニルトリー n-オクチルスズからなる群から選択した少なく

とも一つである請求項 5 または 6 記載の方法。

【請求項 8】 前記スズ含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し 0.01 - 10.0 質量%である請求項 5 または 6 記載の方法。

【請求項 9】 請求項 2, 3, 4, 6 に記載の変性天然ゴムにカーボンブラックを配合してなるゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性天然ゴムラテックスおよび変性天然ゴム、特にカーボンブラックに対する補強性、親和性に優れ、ひいてはゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を改善し得る変性天然ゴムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カーボンブラックやシリカなどの充填剤に対してポリマーの補強性、親和性を向上させる技術として、合成ゴムでは末端変性、官能基含有モノマーの共重合などの技術が開発されている。一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているが、天然ゴム自身の改良によって充填剤との補強性、親和性を合成ゴムにおける変性効果なみに大幅に改良する技術はない。天然ゴムラテックスに多価アルコールの不飽和カルボン酸エステル、不飽和結合を有する有機化合物やビニル系モノマーを配合してグラフト重合する技術がみられるが、本来カーボンブラックやシリカ等の充填剤との補強性、親和性改良を目的とした技術ではなく、天然ゴム本来の特性をも変えてしまう技術である。また、天然ゴムをエポキシ化する技術が提案されている。しかし、これらの技術でも改良効果はまだ十分といえるものでない。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 5 - 2 8 7 1 2 1 号公報

【特許文献 2】

特開平 6 - 3 2 9 7 0 2 号公報

**【特許文献3】**

特開平9-25468号公報

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上述した従来技術の問題点を解消し、変性天然ゴムラテックス並びにカーボンブラックに対する補強性、親和性に優れ、ひいてはゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を改善し得る変性天然ゴムを提供することにある。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明に係る変性天然ゴムラテックスは、天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加してグラフト重合してなることを特徴とする。

**【0006】**

本発明に係る変性天然ゴムは、天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加してグラフト重合し、凝固、乾燥してなることを特徴とする。

**【0007】**

また、本発明に係る変性天然ゴムラテックスを製造する方法は、天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、さらに重合開始剤を加え、乳化重合により該単量体のグラフト化を行うことを特徴とする。

**【0008】**

さらに、本発明に係る変性天然ゴムを製造する方法は、天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、乳化重合により該単量体のグラフト化を行い、その後重合生成物を凝固、乾燥することを特徴とする。

**【0009】**

本発明において、スズ含有単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01-10.0質量%であるのが好ましい。

**【0010】**

さらに、本発明は、上記変性天然ゴムラテックスより得られた変性天然ゴムにカーボンブラックを配合してなるゴム組成物にある。

**【0011】**

**【発明の実施の形態】**

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の変性天然ゴムラテックスは、天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、さらに重合開始剤を加えた後、乳化重合を行って得たもので、また本発明の変性天然ゴムは、さらに重合生成物を凝固、乾燥することにより得たものである。このようにしてスズ含有単量体を天然ゴム分子に導入した変性天然ゴムは、カーボンブラックに対する補強性、親和性が大幅に向上し、その結果カーボンブラックとの混練りよりなるゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を大幅に改良する効果を奏する。

**【0012】**

本発明に用いる天然ゴムラテックスは通常のものであって、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱蛋白ラテックスおよびこれらを組合せたもの等を挙げることができる。

**【0013】**

本発明に用いるスズ含有単量体としては、アリルトリー n-ブチルスズ、アリルトリメチルスズ、アリルトリフェニルスズ、アリルトリー n-オクチルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-ブチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリメチルスズ、(メタ) アクリルオキシトリフェニルスズ、(メタ) アクリルオキシ n-オクチルスズ、ビニルトリー n-ブチルスズ、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリフェニルスズ、ビニルトリー n-オクチルスズ等を挙げることができる。これらスズ含有単量体は単独で、若しくは2種またはそれ以上を組合せて使用することができる。

**【0014】**

グラフト重合用の開始剤としては、特に限定はなく種々の開始剤、たとえば乳化重合用の開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に限定はない。一般に用いられる開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン) ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジ

アミノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低減させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いるのが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤に用いる過酸化物と組合せる還元剤としては、たとえばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。特に、tert-ブチルヒドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組合せがレドックス系重合開始剤として好ましい。

#### 【0015】

本発明で行うグラフト重合は、スズ含有単量体を天然ゴムラテックス中に添加し、所定の温度で攪拌しながら重合する一般的な乳化重合である。予めスズ含有単量体に水と乳化剤とを加えて十分に乳化させたものを天然ゴムラテックスに添加してもよいし、スズ含有単量体を直接天然ゴムラテックスに添加し、必要に応じて単量体の添加前または添加後に乳化剤を添加してもよい。乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のようなノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

#### 【0016】

変性天然ゴムにカーボンブラックを配合して、加工性を低下させることなく低ロス性や耐摩耗性を向上させたゴム組成物を形成することを考慮すると、スズ含有単量体の極性基が天然ゴムの分子に対し少量でまんべんなく導入されることが重要であるため、重合開始剤の添加量はスズ含有単量体100モルに対し1-100モル%が好ましく、10-100モル%がより好ましい。上述した各成分を反応容器に仕込み、30-80℃で10分-7時間反応させてグラフト重合を行うことにより、変性天然ゴムラテックスが得られる。このようにして得た変性天然ゴムラテックスは、そのままラテックス状態で使用してもよいし、さらに凝固、乾燥することにより固形状態にして使用してもよい。ゴム組成物に適用する場合、固形ゴムとして用いるのが好ましい。固形ゴムとして使用する場合、ゴムラテックスをまず凝固し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥する。



## 【0017】

本発明の変性天然ゴムラテックスおよび変性天然ゴムにおいて、スズ含有単量体のグラフト量は天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01-10質量%であるのが好ましい。スズ含有単量体のグラフト量が0.01質量%未満の場合、ゴム組成物としての低ロス性、耐摩耗性の改良効果が十分に得られないおそれがある。また、グラフト量が10質量%を超えると、粘弾性、S-S特性（引張試験機における応力-歪曲線）等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴムの物理特性を生かした従来からの適用手法がまったく使えなくなるとともに、加工性が大幅に悪化するおそれがある。

## 【0018】

本発明の変性天然ゴムにカーボンブラックを配合してゴム組成物を作成すると、変性前の天然ゴムとカーボンブラックとよりなる従来のゴム組成物と比較して、カーボンブラックに対する補強性および親和性が向上しているので、低ロス性および耐摩耗性が大幅に改良されている。なお、カーボンブラックとしては、市販のあらゆるものが使用できる。なかでも、SAF, ISAF, HAF, FEF, GPFグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。

## 【0019】

本発明のゴム組成物においては、必要に応じて、ゴム業界で通常使用されている配合剤、たとえば、他の補強性充填材、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等を、目的に応じて適宜配合することができる。

## 【0020】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例につき説明するが、これら実施例によってなんら限定されるものではない。

## 【0021】

## 製造例1

## (1) 天然ゴムラテックスの変性反応工程

フィールドラテックスをラテックスセパレーター（斎藤遠心工業製）を用いて回転数7500rpmで遠心分離して乾燥ゴム濃度60%の濃縮ラテックスを得

た。この濃縮ラテックス1000gを、攪拌機、温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め10mlの水と0.21gの乳化剤（エマルゲン1108，花王株式会社製）をアリルトリー-n-ブチルスズ5gに加えて乳化したものを990mlの水とともに添加し、これらを窒素置換しながら常温で30分間攪拌した。次いで、重合開始剤としてtert-ブチルヒドロパーオキシド1.2gとテトラエチレンペンタミン1.2gとを添加し、40℃で30分間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスを得た。

#### 【0022】

##### （2）凝固、乾燥工程

次いで、ギ酸を添加してpHを4.7に調整することにより、変性天然ゴムラテックスを凝固させた。このようにして得た固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーに通してクラム化し、熱風式乾燥機により110℃で210分間乾燥して変性天然ゴムAを得た。このようにして得た変性天然ゴムAの重量からスズ含有単量体としてのアリルトリー-n-ブチルスズの転化率は100%であることが確認された。また、該変性天然ゴムAを石油エーテルで抽出し、さらにアセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を行ったところ、抽出物の分析からホモポリマーは検出されず、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることを確認した。

#### 【0023】

##### 製造例2-4

5.5gのアリルトリー-n-ブチルスズの代わりに、製造例2ではアリルトリー-n-オクチルスズを7.3g、製造例3ではアクリルオキシトリー-n-ブチルスズを6.0g、製造例4ではビニルトリー-n-ブチルスズを5.2g用いた以外、製造例1と同じ処理を行って変性天然ゴムB、C、Dをそれぞれ得た。製造例1と同様な方法により変性天然ゴムB-Dを分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることを確認した。

#### 【0024】

##### 製造例5

天然ゴムラテックスを、変性することなく、直接凝固、乾燥して固形天然ゴム

Eを得た。

【0025】

実施例 1-4, 比較例 1

製造例 1-4 で得た変性天然ゴム A-D をそれぞれ用いて表 1 に示す配合処方に従って常法により混練りを行いゴム組成物を作成した。比較のため、製造例 5 の天然ゴム E を用いて上記と同じ配合処方によりゴム組成物を作成した。

【0026】

【表 1】

表 1

	質量部
変性天然ゴム	100
カーボンブラック N339	50
アロマチックオイル	5
ステアリン酸	2
老化防止剤 6C*1	1
亜鉛華	3
加硫促進剤 DZ*2	0.8
硫黄	1

\*1: N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン

\*2: N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフエンアミド

【0027】

これらゴム組成物のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 130℃) を測定するとともに、145℃、33分間の条件で加硫した後加硫物性、すなわち引張り強度 (MPa)、損失係数  $\tan \delta$  (50℃) および耐摩耗性 (比較例 1 を 100 とした指数表示) を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【0028】

なお、各物性の測定方法は次のとおりである。

(1) ゴム組成物のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 130℃) は、JIS K6300-1994 に準じて 130℃ で測定した。

## (2) 引張り強度

切断時の強力 (Tb) を J I S K6301-1995 に従って測定した。

(3)  $\tan \delta$ 

粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 50℃、歪み 5%、周波数 15 Hz で  $\tan \delta$  を測定した。この値が小さいほど、低ロスである。

## (4) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率 60% の摩耗量を測定し、比較例 1 の耐摩耗性を 100 として指数表示した。数値が高いほど、耐摩耗性が良好である。

【0029】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
変性天然ゴム	A	B	C	D	E
ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ , 130℃)	79	78	76	77	73
Tb (MPa)	27.2	27.3	27.0	26.9	25.3
$\tan \delta$ (50℃)	0.143	0.145	0.154	0.152	0.182
耐摩耗性 (指数)	126	125	117	119	100

【0030】

表 2 の結果から、実施例 1-4 の変性天然ゴムを配合したゴム組成物は、比較例 1 に比べて引張り強度、低ロス性 ( $\tan \delta$ ) および耐摩耗性のいずれにおいても優れていることが分かる。

【0031】

## 【発明の効果】

上述したように、本発明の変性天然ゴムラテックスおよび変性天然ゴムは、従来の未変性天然ゴムラテックスおよび未変性天然ゴムに比べてカーボンブラックに対する補強性、親和性に優れているので、該変性天然ゴムを用いてカーボンブラック含有ゴム組成物を作成すると、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を著しく



改良する効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンブラックに対する補強性、親和性に優れ、ひいてはゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を改善し得る変性天然ゴムを提供する。

【解決手段】 天然ゴムラテックスにスズ含有単量体を添加し、グラフト重合してなる変性天然ゴムラテックスおよびそれから得られる変性天然ゴムである。

【選択図】 なし

特願2003-156533

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏名

株式会社ブリヂストン